日本国特許庁

09.08.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 顋 年 月 日 Date of Application:

1999年 8月10日

REC'D 03 OCT 2000

出 顧 番 号 Application Number:

平成11年特許願第226917号

出 額 人 Applicant (s):

三井化学株式会社

09/787890

WIPO

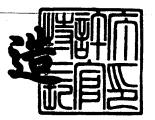


PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office 及川耕



出証番号 出証特2000-3073432

特平11-226917

【書類名】

特許願

【整理番号】

Y0A446

【提出日】

平成11年 8月10日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C08F210/14

【発明の名称】

非共役環状ポリエン系共重合体、ゴム組成物および用途

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式

会社内

【氏名】

村上 英達

【発明者】

【住所又は居所】

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式

会社内

【氏名】

岡田 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】

川崎 雅昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】

市野 光太郎

【特許出願人】

【識別番号】

000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】____

【識別番号】 100067839

【住所又は居所】

東京都港区西新橋3丁目15番8号 西新橋中央ビル5

03号 柳原特許事務所

【弁理士】

特平11-226917

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】

03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

004477

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書

【包括委任状番号】 9706391

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非共役環状ポリエン系共重合体、ゴム組成物および用途 【特許請求の範囲】

【請求項1】 α-オレフィン(A1)に由来する構造単位、および非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位を含むランダム共重合体であって、

【請求項2】 αーオレフィン(A1)に由来する構造単位が少なくともエチレンに由来する構造単位を含み、エチレンに由来する構造単位/炭素数3以上のαーオレフィンに由来する構造単位のモル比が100/0~70/30である請求項1記載の非共役環状ポリエン系共重合体。

【請求項3】 非共役環状ポリエン(A2)が下記式(1)で表される非共 役環状ポリエンである請求項1または2記載の非共役環状ポリエン系共重合体。 【化1】

$$\begin{array}{cccc}
 & R^1 \\
 & R^2 \\
 & R^3 \\
 & R^4
\end{array}$$
... (1)

 $\{$ 式 (1) 中、mは 0~2 の整数であり、 R^1 ~ R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、炭化水素基は二重結合を有していてもよく、また R^1 ~ R^4 は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基を形成していてもよく、また R^1 と R^3 とが、または R^2 と R^4 とが互いに結合して二重結合を形成していてもよく、ただし、 R^1 ~ R^4 が互いに結合して形成される単環ま

たは多環が二重結合を有さない場合、 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基が形成されない場合、ならびに R^1 と R^3 とが、または R^2 と R^4 とが互いに結合して二重結合が形成されない場合は、 R^1 ~ R^4 の少なくとも1つは二重結合を1個以上有する不飽和の炭化水素基である。]

【請求項4】 (A) αーオレフィン(A1)に由来する構造単位、および 非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位を含むランダム共重合体であっ て、

 α ーオレフィン (A1) に由来する構造単位の含有量が $93\sim70$ モル%、非共役環状ポリエン (A2) に由来する構造単位の含有量が $7\sim30$ モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [n] が $0.01\sim20$ d 1/g、ガラス転移温度 (Tg) が40℃以下、ヨウ素価が $50\sim150$ である非共役環状ポリエン系共重合体と、

(B) ジエン系ゴムと

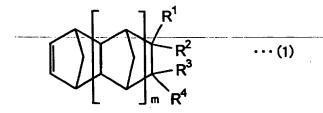
を重量比で、非共役環状ポリエン系共重合体(A)/ジエン系ゴム(B)=6 0/40~0.1/99.9の割合で含む

ゴム組成物。

【請求項5】 αーオレフィン(A1)に由来する構造単位が少なくともエチレンに由来する構造単位を含み、エチレンに由来する構造単位/炭素数3以上のαーオレフィンに由来する構造単位のモル比が100/0~70/30である請求項4記載のゴム組成物。

【請求項6】 非共役環状ポリエン(A2)が下記式(1)で表される非共役環状ポリエンである請求項4または5記載のゴム組成物。

【化2】



[式 (1) 中、mは0~2の整数であり、 R^1 ~ R^4 は、それぞれ独立に、水素

原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、炭化水素基は二重結合を有していてもよく、また $\mathbf{R}^1 \sim \mathbf{R}^4$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また \mathbf{R}^1 と \mathbf{R}^2 とで、または \mathbf{R}^3 と \mathbf{R}^4 とでアルキリデン基を形成していてもよく、また \mathbf{R}^1 と \mathbf{R}^3 とが、または \mathbf{R}^2 と \mathbf{R}^4 とが互いに結合して二重結合を形成していてもよい。ただし、 $\mathbf{R}^1 \sim \mathbf{R}^4$ が互いに結合して形成される単環または多環が二重結合を有さない場合、 \mathbf{R}^1 と \mathbf{R}^2 とで、または \mathbf{R}^3 と \mathbf{R}^4 とでアルキリデン基が形成されない場合、ならびに \mathbf{R}^1 と \mathbf{R}^3 とが、または \mathbf{R}^2 と \mathbf{R}^4 とが互いに結合して二重結合して二重結合が形成されない場合は、 $\mathbf{R}^1 \sim \mathbf{R}^4$ の少なくとも1つは二重結合を1個以上有する不飽和の炭化水素基である。〕

【請求項7】 請求項1ないし3のいずれかに記載の非共役環状ポリエン系 共重合体を含むタイヤ用ゴム材料。

【請求項8】 請求項4ないし6のいずれかに記載のゴム組成物を含むタイヤ用ゴム材料。

【請求項9】 請求項7または8記載のタイヤ用ゴム材料から得られるタイヤトレッド。

【請求項10】 請求項9記載のタイヤトレッドを備えたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規かつ有用な非共役環状ポリエン系共重合体、この共重合体とジェン系ゴムとを含むゴム組成物、およびこれらの用途に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、自動車のタイヤトレッド用ゴム材料としては、一般にスチレン・ブタジエン共重合ゴム(SBR)と天然ゴムとのゴム組成物が使用されている。しかし、最近の省エネルギー化に伴う自動車の低燃費化および耐摩耗性に加えて、安全性の面から高い制動性能を有するタイヤが要望されており、従来のスチレン・ブタジエン共重合ゴムと天然ゴムとのブレンド物ではこれらの性能を満たすことが

できないという問題点がある。

[0003]

タイヤの耐摩耗性および自動車の制動性能を向上させるとともに、転動抵抗を 低減することができるゴム組成物として、特開昭 5 6 - 9 3 7 3 8 号には、ポリ ブタジエンゴムとハロゲン含有ポリイソブチレン・イソプレンゴムとをブレンド したタイヤトレッド用の原料ゴムが記載されている。

しかし上記ブレンド物においても、耐摩耗性、制動性能および転がり抵抗の低 減はまだ十分ではない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、タイヤ用ゴム材料の原料として好適に使用することができる 新規かつ有用な非共役環状ポリエン系共重合体を提供することである。

本発明の他の課題は、上記非共役環状ポリエン系共重合体を含み、優れた制動性と優れた燃費性能とが両立したタイヤを得ることができるゴム組成物を提供することである。

本発明の他の課題は、上記非共役環状ポリエン系共重合体またはゴム組成物を含み、優れた制動性と優れた燃費性能とが両立するなど、タイヤに要求される特性に優れたタイヤ用ゴム材料を提供することである。

本発明のさらに他の課題は、上記タイヤ用ゴム材料から得られるタイヤトレッドおよびこのタイヤトレッドを備えたタイヤを提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明は次の非共役環状ポリエン系共重合体、ゴム組成物および用途である。

(1) αーオレフィン(A1)に由来する構造単位、および非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位を含むランダム共重合体であって、

 α ーオレフィン (A1) に由来する構造単位の含有量が $93\sim70$ モル%、非共役環状ポリエン (A2) に由来する構造単位の含有量が $7\sim30$ モル%、135 \mathbb{C} デカリン中で測定した極限粘度 [n] が $0.01\sim20$ d 1/g、ガラス転移温度 (Tg) が40 \mathbb{C} 以下、ヨウ素価が $50\sim150$ である非共役環状ポリエ

ン系共重合体。

- (3) 非共役環状ポリエン(A2)が下記式(1)で表される非共役環状ポリエンである上記(1)または(2)記載の非共役環状ポリエン系共重合体。 【化3】

【式(1)中、mは $0\sim2$ の整数であり、 $R^1\sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、炭化水素基は二重結合を有していてもよく、また $R^1\sim R^4$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基を形成していてもよく、また R^1 と R^3 とが、または R^2 と R^4 とが互いに結合して二重結合を形成していてもよい。ただし、 $R^1\sim R^4$ が互いに結合して形成される単環または多環が二重結合を有さない場合、 $R^1\sim R^4$ が互いに結合して形成される単環または多環が二重結合を有さない場合、 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基が形成されない場合、ならびに R^1 と R^3 とが、または R^2 と R^4 とが互いに結合して二重結合が形成されない場合は、 $R^1\sim R^4$ の少なくとも1つは二重結合を1個以上有する不飽和の炭化水素基である。〕

(4) (A) α-オレフィン(A1) に由来する構造単位、および非共役環 状ポリエン(A2) に由来する構造単位を含むランダム共重合体であって、

 α ーオレフィン (A1) に由来する構造単位の含有量が $93\sim70$ モル%、非共役環状ポリエン (A2) に由来する構造単位の含有量が $7\sim30$ モル%、135 \heartsuit デカリン中で測定した極限粘度 [η] が $0.01\sim20$ d 1/g、ガラス転

移温度 (Tg) が40℃以下、ヨウ素価が50~150である非共役環状ポリエン系共重合体と、

(B) ジエン系ゴムと

を重量比で、非共役環状ポリエン系共重合体(A)/ジエン系ゴム(B)=60/40~0.1/99.9の割合で含む

ゴム組成物。

- (6) 非共役環状ポリエン (A2) が前記式 (1) で表される非共役環状ポリエンである上記 (4) または (5) 記載のゴム組成物。
- (7) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の非共役環状ポリエン系共 重合体を含むタイヤ用ゴム材料。
- (8) 上記(4)ないし(6)のいずれかに記載のゴム組成物を含むタイヤ 用ゴム材料。
- (9) 上記(7)または(8)記載のタイヤ用ゴム材料から得られるタイヤトレッド。
 - (10) 上記(9)記載のタイヤトレッドを備えたタイヤ。

[0006]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は、αーオレフィン(A1)に由来する構造単位、および非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位を含むランダム共重合体であって、αーオレフィン(A1)に由来する構造単位の含有量が93~70モル%、好ましくは90~75モル%、さらに好ましくは90~80モル%であり、非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位の含有量が7~30モル%、好ましくは10~25モル%、さらに好ましくは10~20モル%であり、135℃デカリン(デカヒドロナフタレン)中で測定した極限粘度〔π〕が0.01~20d1/g、好ましくは0.1~10d1/g、さらに好ましくは0.5~5d1/g、ガラス転移温度(Tg)が40℃以下、好ましくは一

 $5\sim +35$ \mathbb{C} 、さらに好ましくは $0\sim 30$ \mathbb{C} 、ヨウ素価が $50\sim 150$ 、好ましくは $60\sim 150$ 、さらに好ましくは $70\sim 140$ の非共役環状ポリエン系共重合体である。上記ガラス転移温度(Tg)は、動的粘弾性測定によって、温度分散測定時の減衰率のピークから求めることができる。

[0007]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体はαーオレフィン(A1)に由来する構造単位および非共役環状ポリエン(A2)に由来する構造単位、ガラス転移温度(Tg)、ならびにヨウ素価が上記範囲にあるので、この共重合体を単独でまたは後述のジエン系ゴム(B)と組み合せて使用することにより、路面とのグリップ性の向上による制動性の向上と、安定走行時の転がり抵抗の低減による燃費の向上とを両立させることが可能であり、これにより優れた制動性と優れた燃費性能とが両立したタイヤを得ることができ、また上記好ましい範囲、さらに好ましい範囲の含有量になる程、これらの性能のバランスにより優れたタイヤを得ることができる。

[0008]

また本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は極限粘度〔n〕が前記範囲にあるので、機械強度および加工性に優れており、また上記好ましい範囲、さらに好ましい範囲の値になる程、これらの性能により優れたものとなる。

また本発明の非共役環状ポリエン系共重合体をタイヤ用ゴム材料の原料として 用いる場合、結晶化度は低い方が好ましい。

[0009]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体を構成するαーオレフィン(A1)としては、エチレン、1ープテン、1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン、1ードデセン、4ーメチルー1ーペンテン等の炭素数2~20、好ましくは2~15のαーオレフィンがあげられる。αーオレフィン(A1)は一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合せて使用することもできる。

[0010]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は α - オレフィン (A1) に由来する 構造単位として少なくともエチレンに由来する構造単位を含み、エチレンに由来

[0011]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体を構成する非共役環状ポリエン(A2)としては、非共役不飽和結合を2個以上有する環状化合物が制限なく使用できるが、前記式(1)で表される非共役環状ポリエンが好ましい。

前記式 (1) で表される非共役環状ポリエン (A2) において、 $R^1 \sim R^4$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などがあげられる。

[0012]

また前記式(1)においてR¹~R⁴で示される炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基、炭素数6~20の芳香族炭化水素基および二重結合を1個以上有する不飽和の炭化水素基などがあげられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などがあげられる。ハロゲン化アルキル基としては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基があげられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などがあげられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル基およびナフチル基などがあげられる。不飽和の炭化水素基としては、ビニル基およびアリル基などがあげられる。不飽和の炭化水素基としては、ビニル基およびアリル基などがあげられる。不飽和の炭化水素基としては、ビニル基およびアリル基などがあげられる。不飽和の炭化水素基としては、ビニル基およびアリル基などがあげられる。不飽和の炭化水素基としては、ビニル基およびアリル基などがあげられる。

[0013]

また前記式(1)において、 R^1 と R^2 とが、 R^3 と R^4 とが、 R^1 と R^3 とが、 R^2 と R^4 とが、 R^1 と R^4 とが、あるいは R^2 と R^3 とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

[0014]

また前記式(1)において、 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素数 $1\sim 2$ のアルキリデン基であり、具体的な例としてはメチレン基(CH_2 =)、エチリデン基(CH_3 CH=)、プロピリデン基(CH_3 CH=)およびイソプロピリデン基(CH_3 CH=)などをあげることができる。

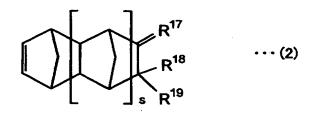
[0015]

前記式(1)で表される非共役環状ポリエン(A 2)の具体的なものとしては、 R^1 と R^2 とで、または R^3 と R^4 とでアルキリデン基を形成したアルキリデン基を有するアルキリデン基含有非共役環状ポリエン(A 2 - 1)、 R^1 ~ R^4 が互いに結合して1個以上の二重結合を有する単環または多環を形成した多環式非共役環状ポリエン(A 2 - 2)、 R^1 ~ R^4 の少なくとも1つが二重結合を1個以上有する1価の不飽和炭化水素基である不飽和炭化水素基含有非共役環状ポリエン(A 2 - 3)、 R^1 と R^3 とが、または R^2 と R^4 とが互いに結合して二重結合を形成しており、橋頭炭素原子同士または縮合環の共有炭素原子同士を結ぶ線を対称軸とした場合に環が左右対称性を有する環対称性非共役環状ポリエン(A 2 - 4)などがあげられる。

[0016]

前記アルキリデン基含有非共役環状ポリエン (A2-1) の具体的なものとしては、式(2)

[1:4]



〔式(2)中、sは $0\sim2$ の整数、 R^{17} はアルキリデン基、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 R^{18} と R^{19} とでアルキリデン基を形成していてもよい。〕

で表されるアルキリデン基含有非共役環状ポリエンがあげられる。

[0017]

前記式(2)の R^{17} で示されるアルキリデン基の具体的なものとしては、メチレ基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などの炭素数 $1\sim2$ 0のアルキリデン基があげられる。

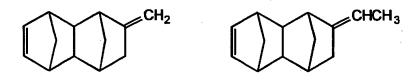
[0018]

前記式 (2) の s は 0 が好ましい。 R^{18} および R^{19} で示されるハロゲン原子としては、前記と同じものがあげられる。また炭化水素基としては、炭素数 $1\sim2$ 0 のアルキル基、炭素数 $1\sim2$ 0 のハロゲン化アルキル基、炭素数 $3\sim1$ 5 のシクロアルキル基および炭素数 $6\sim2$ 0 の芳香族炭化水素基などがあげられる。

[0019]

前記式(2)で表されるアルキリデン基含有非共役環状ポリエン(A2-1)の具体的なものとしては、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび下記の化合物などがあげられる。これらの中では5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。

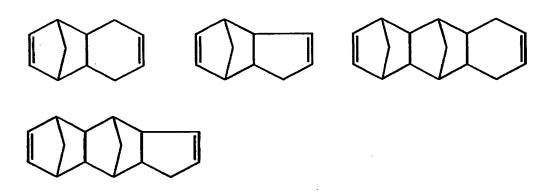
【化5】



[0020]

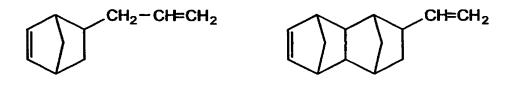
前記多環式非共役環状ポリエン(A2-2)の具体的なものとしては、ジシクロペンタジエン(DCPD)、ジメチルジシクロペンタジエンおよび下記のものなどがあげられる。

【化6】



[0021]

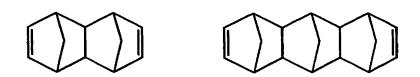
前記不飽和炭化水素基含有非共役環状ポリエン(A2-3)の具体的なものとしては、5-ビニル-2-ノルボルネンおよび下記のものなどがあげられる。 【化7】



[0022]

前記環対称性非共役環状ポリエン (A 2 - 4) の具体的なものとしては、次の 化合物などがあげられる。

【化8】



_[0023]

前記式(1)で表される非共役環状ポリエン(A2)としては、mが0の非共役環状ポリエンが好ましく、特に前記式(1)においてmが0のアルキリデン基合有非共役環状ポリエン(A2-1)、すなわち前記式(2)においてsが0のアルキリデン基合有非共役環状ポリエン(A2-1)、または前記式(1)にお

いてmが0の多環式非共役環状ポリエン(A2-2)が好ましい。その中でも最も好ましいものは前記式(2)においてsが0のアルキリデン基含有非共役環状ポリエン(A2-1)であり、具体的には5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)が最も好ましい。

[0024]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体には、αーオレフィン(A1)および前記式(1)で表される非共役環状ポリエン(A2)と共重合可能な他のモノマー、例えば非共役環状ポリエン(A2)以外のポリエンが少量、例えば5モル%以下共重合されていてもよい。

[0025]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は、αーオレフィン(A1)、前記式(1)で表される非共役環状ポリエンなどの非共役環状ポリエン(A2)および必要により共重合する他のモノマーを、触媒の存在下に共重合させることにより製造することができる。上記触媒としては、バナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)などの遷移金属化合物(C)と、有機アルミニウム化合物もしくは有機アルミニウムオキシ化合物(D)および/またはイオン化イオン性化合物(E)とからなる触媒などが使用できる。

[0026]

触媒の具体的なものとしては、

- (1) 可溶性バナジウム化合物 (c-1) と、有機アルミニウム化合物 (d-1) とからなるバナジウム系触媒、および
- (2) $1\sim1~8$ 族で示される周期表(以下同じ)の4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物(c-2)と、有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)および/またはイオン化イオン性化合物(e-1)とからなるメタロセン系触媒などがあげられる。

[0027]

前記パナジウム系触媒を形成する可溶性バナジウム化合物(c-1)としては、下記式(3)または(4)で表されるバナジウム化合物などがあげられる。 $VO(OR)_{\bullet}X_{h}$ …(3)

 $V(OR)_{c}X_{d}$... (4)

〔式(3)および(4)中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子である。 a、 b 、 c および d はそれぞれ $0 \le a \le 3$ 、 $0 \le b \le 3$ 、 $2 \le a + b \le 3$ 、 $0 \le c \le 4$ 、 $0 \le d \le 4$ 、 $3 \le c + d \le 4$ を満たす。〕

[0028]

上記可溶性バナジウム化合物 (c-1) としては、電子供与体を接触させて得られる可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を用いることもできる。

[0029]

バナジウム系触媒を形成する有機アルミニウム化合物(d-1)としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が使用できる。このような化合物としては、例えば式(5)

$$(R^1)_{n}A1(OR^2)_{n}H_{p}X_{q}$$
 ... (5)

〔式(5)中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常 $1\sim 1$ 5個、好ましくは $1\sim 4$ 個 含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子である。mは $0< m \le 3$ 、nは $0 \le n < 3$ 、pは $0 \le p < 3$ 、qは $0 \le q < 3$ を満たす数であって、しかもm+n+p+q=3である。〕

で表される有機アルミニウム化合物、あるいは式(6)

$$(M^1) A 1 (R^1)_A ... (6)$$

〔式(6)中、 M^1 はLi、NaまたはKであり、 R^1 は式(5)の R^1 と同じである。〕

で表される周期表 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などをあげることができる。

[0030]

前記メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物 (c-2) は、周期表4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的には下記式 (7) で表される。

$$MLx$$
 ... (7)

〔式 (7) 中、Mは周期表4族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属Mの原子価、Lは配位子である。〕

[0031]

式(7)において、Mで示される遷移金属の具体的なものとしては、ジルコニウム、チタンおよびハフニウムなどがあげられる。

式(7)において、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

[0032]

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基; さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などがあげられる。

上記シクロペンタジエニル骨格を有する基は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

[0033]

式(7)で表される化合物が配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレン等のアルキレン基;イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基;シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

[0034]

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子(シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子) Lとしては、炭素数 $1\sim1$ 2の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基($-SO_3R^a$)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、

アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基で ある。) などがあげられる。

[0035]

配位子Lの炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基などがあげられる。より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基およびドデシル基等のアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基;フェニル基、トリル基等のアリール基;ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基などがあげられる。

[0036]

配位子Lのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などがあげられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などがあげられる。スルホン酸含有基($-SO_3R^a$)としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などがあげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。

[0037]

前記式(7)で表されるメタロセン化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式(8)で表される。

$$R^{2}_{k}R^{3}_{1}R^{4}_{m}R^{5}_{n}M$$
 ... (8)

〔式(8)中、Mは式(7)の遷移金属、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基(配位子)である。kは1以上の整数、k+1+m+n=4である。 $\}$

[0038]

以下に、Mがジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物(c-2)を例示する。

ピス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス (1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど

上記の1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。

[0039]

またメタロセン化合物(c-2)としては、前記式(8)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも2個、例えば R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル 骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このとき R^4 および R^5 はそれぞれ独立に式(7)中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

[0040]

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物(c-2)としては、

エチレンピス(インデニル)ジメチルジルコニウム、

エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデンビス (1ーインデニル) ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン (シクロペンタジエニルーフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレンピス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロリド、

rac-ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4- (α-ナフチル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどがあげられる。

また上記化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

[0041]

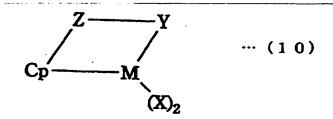
またメタロセン化合物 (c-2) として、下記式 (9) で表される化合物を用いることもできる。

$$L^{\mathbf{a}}MX_{2}$$
 ... (9)

〔式(9)中、Mは周期表4族またはランタニド系列の金属である。 L^aは非局 在化π結合基の誘導体であり、金属M活性サイトに拘束幾何形状を付与している 基である。 X はそれぞれ独立に水素、ハロゲンまたは20以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。〕

式(9)で表される化合物の中では、下記式(10)で表される化合物が好ましい。

【化9】



[0043]

式 (10) 中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、Xは式(9) と 同様である。CpはMにπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)、Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

[0044]

このような式(10)で表される化合物としては、

(t ープチルアミド)ジメチル(テトラメチルー η ⁵ – シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、

((t-) + (t-) + (t-)

また上記メタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウム に置換えた化合物をあげることもできる。

[0045]

式 (9) または (10) で表されるメタロセン化合物 (c-2) としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

[0046]

次にメタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (d-2) およびイオン化イオン性化合物 (e-1) について説明する。

有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)であってもよい。

[0047]

このような公知のアルミノオキサンは、具体的には下記式(11)または(12)で表される。

【化10】

$$R_2$$
—Al— OAl_m —OAIR₂ ... (1 1)

R

... (1 2)

〔式(11)および(12)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、 ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好まし くはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。〕

[0048]

式(11)または(12)において、アルミノオキサンは式($OAI(R^1)$)で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式($OAI(R^2)$)で表されるアルキルオキシアルミニウム単位 [ここで、 R^1 および R^2 はRと同様の炭化水素基を例示することができ、 R^1 および R^2 は相異なる基を表す]からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

なお有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)は、少量のアルミニウム以外の 金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

[0049]

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある)(e-1)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

上記ルイス酸としては、BR₃(Rはフッ素、メチル基、トリフルオロメチル 基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で表され る化合物があげられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン 、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジ フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリ ス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどがあげられる。

[0050]

前記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などがあげられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などがあげられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などがあげられる。

[0051]

前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどをあげることもできる。

[0052]

前記ボラン化合物としては、デカボラン(9); ピス [トリ(n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ピス [トリ(n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ピス [トリ(n-ブチル) アンモニウム] ピス(ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などがあげられる。

[0053]

前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(9)、1,3-ジカルバノナボラン(8)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などがあげられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物(e-1)は、単独であるいは 2 種以上 組み合せて用いられる。

[0054]

またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物 (d-2) またはイオン化イオン性化合物 (e-1) とともに、前記有機アルミニウム化合物 (d-1) を用いてもよい。

[0055]

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体を製造するには、前記バナジウム系触媒またはメタロセン系触媒の存在下に、αーオレフィン(A1)、非共役環状ポリエン(A2)、および必要により共重合する他のモノマーを、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、モノマーを溶媒として用いてもよい。

[0056]

共重合はバッチ法または連続法いずれの方法で行ってもよい。共重合をバッチ 法で実施するに際しては、前記触媒は以下のような濃度で用いられる。

[0057]

可溶性バナジウム化合物(c-1)と有機アルミニウム化合物(d-1)とからなるバナジウム系触媒が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、通常 $0.01\sim5$ ミリモル/liter(重合容積)、好ましくは $0.05\sim3$ ミリモル/literである。可溶性バナジウム化合物(c-1)は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の 1 0倍以下、好ましくは $1\sim7$ 倍、さらに好ましくは $1\sim5$ 倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物(d-1)は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子のモル比(A1/V)で、 2 以上、好ましくは $2\sim5$ 0、さらに好ましくは $3\sim2$ 0 の量で供給される。

[0058]

可溶性バナジウム化合物 (c-1) および有機アルミニウム化合物 (d-1) は、通常前記炭化水素溶媒および/または液状のモノマーで希釈されて供給される。この際、可溶性バナジウム化合物 (c-1) は上記濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物 (d-1) は重合系内における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい。

[0059]

またメタロセン化合物(c-2)と、有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)またはイオン化イオン性化合物(e-1)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(c-2)の濃度は、通常 $0.005\sim0.1$ ミリモル/liter(重合容積)、好ましくは $0.001\sim0.05$ ミリモル/literである。また有機アルミニウムオキシ化合物(d-2)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1/遷移金属)で、 $1\sim10000$ 、好ましくは $10\sim5000$ の量で供給される。

[0060]

イオン化イオン性化合物 (e-1) の場合は、重合系内のメタロセン化合物 (c-2) に対するイオン化イオン性化合物 (e-1) のモル比(イオン化イオン性化合物 (e-1) /メタロセン化合物 (c-2)) で、 $0.5\sim20$ 、好ましくは $1\sim10$ の量で供給される。

[0061]

また有機アルミニウム化合物(d-1)が用いられる場合には、通常約 $0\sim5$ ミリモル/liter(重合容積)、好ましくは約 $0\sim2$ ミリモル/literとなるような量で用いられる。

[0062]

前記バナジウム系触媒の存在下に共重合を行う場合には、共重合反応は、通常温度が $-50\sim+100$ °C、好ましくは $-30\sim+80$ °C、さらに好ましくは $-20\sim+60$ °Cで、圧力が0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて2.0MPa(20kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

[0063]

前記メタロセン触媒の存在下に共重合を行う場合には、共重合反応は、通常温度が $-20\sim+150$ $^\circ$ 、好ましくは $0\sim120$ $^\circ$ 、さらに好ましくは $0\sim10$ $^\circ$ 医力が0を超えて7. 8MPa (80kgf/cm 2 、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4. 9MPa (50kgf/cm 2 、ゲージ圧)以下の

条件下に行われる。

[0064]

共重合に際して、α-オレフィン(A1)、非共役環状ポリエン(A2)および必要により用いられる他のモノマーは、前記特定組成の非共役環状ポリエン系 共重合体が得られるような量で重合系に供給される。また共重合に際しては、水 素などの分子量調節剤を用いることもできる。

[0065]

上記のようにして共重合を行うと、本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は 通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、非 共役環状ポリエン系共重合体が得られる。

[0066]

本発明のゴム組成物は前記本発明の非共役環状ポリエン(以下、非共役環状ポリエン(A)と表記する)とジエン系ゴム(B)とを含むゴム組成物であり、これらの成分の含有割合は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)/ジエン系ゴム(B)の重量比で60/40~0.1/99.9、好ましくは50/50~1/99、さらに好ましくは40/60~5/95である。両成分の含有割合が上記範囲にあるので、優れた制動性と優れた燃費性能とが両立したタイヤを得ることができるほか、耐候性の改良、減衰率のコントロール等で優れた特徴が発揮されるゴム組成物を得ることができ、また上記好ましい範囲、さらに好ましい範囲の含有割合になる程、制動性と燃費性能とのバランスにより優れ、また耐候性の改良、減衰率のコントロール等でより優れたゴム組成物を得ることができる。

[0067]

本発明で用いる上記ジエン系ゴム(B)としては、主鎖に二重結合を有する公知のジエン系ゴムが制限なく使用できるが、共役ジエン化合物を主モノマーとする重合体または共重合体ゴムが好ましい。ジエン系ゴム(B)には天然ゴム(NR)、水添ゴムも含まれる。ジエン系ゴム(B)としては、ヨウ素価が100以上、好ましくは200以上、さらに好ましくは250以上のものが望ましい。

[0068]

ジエン系ゴム(B)の具体的なものとしては、天然ゴム(NR)、イソプレン



ゴム (IR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR)、ニトリルゴム、水添ニトリルゴムなどがあげられる。これらの中では天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)が好ましく、特にスチレン・ブタジエンゴム (SBR)が好ましい。ジエン系ゴム (B) は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。

[0069]

天然ゴム (NR) としては、グリーンブック (天然ゴム各種等級品の国際品質 包装基準) により規格化された天然ゴムを用いることができる。

イソプレンゴム (IR) としては、比重が 0.91~0.94、ムーニー粘度 $[ML_{1+4}~(1~0~0~C)]$ が 3~0~1~2~0 のものが好ましく用いられる。

[0070]

スチレン・ブタジエンゴム (SBR) としては、比重が $0.91\sim0.98$ 、ムーニー粘度 [ML $_{1+4}$ (100C)] が $20\sim120$ のものが好ましく用いられる。

ブタジエンゴム (BR) としては、比重が $0.90\sim0.95$ 、ムーニー粘度 [ML $_{1+4}$ (100°C)] が $20\sim120$ のものが好ましく用いられる。

[0071]

本発明のゴム組成物は、加硫可能なゴム組成物であり、未加硫のままで用いることもできるが、加硫物として用いると、より一層優れた特性を発現させることができる。加硫は、加硫剤(F)を使用して加熱する方法、あるいは加硫剤(F)を用いずに電子線を照射する方法などにより行うことができる。

[0072]

本発明のゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に加硫剤 (F)、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合することができる。

上記加硫剤 (F) としては、イオウ、イオウ系化合物および有機過酸化物など を用いることができる。



[0073]

イオウの形態は特に限定されず、例えば粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイ オウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどを用いるこができる。

前記イオウ系化合物としては、具体的には塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子 多硫化物、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラ メチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどがあげら れる。

[0074]

前記有機過酸化物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-アミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)へキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)へキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、α, α'ーピス(t-ブチルペルオキシーm-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルヒドロペルオキシド等のアルキルペルオキシド類; t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジーt-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジーt-ブチルペルオキシアタレート等のペルオキシエステル類; ジシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類などがあげられる。これらは2種以上組み合せて用いてもよい。

[0075]

これらの中では、1分半減期温度が130~200℃である有機過酸化物が好ましく、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-アミルペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシドなどが好ましい。

[0076]

上記のような各種加硫剤 (F) の中でも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性のゴム組成物を得ることができるため好ましい。

[0077]

加硫剤(F)がイオウまたはイオウ系化合物である場合は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して0.1 ~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で用いることができる。

また加硫剤(F)が有機過酸化物である場合は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して0.05~15重量部、好ましくは0.15~5重量部の量で用いることができる。

[0078]

加硫剤 (F) としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、加硫促進剤 を併用することが好ましい。

加硫促進剤としては、具体的にはN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスル フェンアミド(CBS)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェン **アミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフ** ェンアミド系化合物:2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、2-(2,4-ジニ トロフェニル) メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノ チオ) ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール、ジベ ンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系化合物;ジフェニルグアニジン、ト リフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグア ナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物;アセトアルデ ヒドーアニリン反応物、ブチルアルデヒドーアニリン縮合物、ヘキサメチレンテ トラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒド -アンモニア系化合物;2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物; チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオ ユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物;テトラメチルチウ ラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラ エチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチ レンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(DPTT) 等のチウラム系化合物;ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチル ジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニ

ルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物;ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物;亜鉛華などがあげられる。

[0079]

上記のような加硫促進剤は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系 ゴム(B)との合計100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0. 2~10重量部の量で用いることが望ましい。

[0080]

加硫剤(F)として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤を有機過酸化物 1モルに対して0.5~2モル、好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好 ましい。

加硫助剤としては、具体的にはイオウ;p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物に加えて、多官能性モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等の(メタ)アクリレート系化合物;ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物;m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系化合物;ジビニルベンゼンなどがあげられる。

[0081]

本発明のゴム組成物には補強剤および軟化剤などの充填剤(G)を配合することもできる。

上記補強剤としては、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック;これらのカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理した表面処理カーボンブラック;シリカ、活性化炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、微粉タルク、タルク、微粉ケイ酸、クレー等の無機充填剤などがあげられる。

[0082]

補強剤の配合量は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して300重量部以下、好ましくは10~300重

量部、さらに好ましくは10~200重量部とするのが望ましい。

[0083]

このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、引張強度、引裂強度および耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。また加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、さらにコストを引下げることができる。

[0084]

前記軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用られる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤;コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤;ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤;トール油、ファクチス、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類;リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩;ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤;石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質などがあげられる。これらの中では石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。

[0085]

軟化剤の配合量は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して200重量部以下、好ましくは10~200重量部、さらに好ましくは10~150重量部とするのが望ましい。

[0086]

本発明のゴム組成物には、上記成分の他にも、他の成分として発泡剤、発泡助 剤等の発泡系を構成する化合物、酸化防止剤(安定剤)、加工助剤、可塑剤、着 色剤、他のゴム配合剤など、種々の薬剤などを配合することができる。他の成分 は、用途に応じてその種類、含有量が適宜選択される。

[0087]

本発明のゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。

発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができる。具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤; N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物; アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物; ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物; カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド等のアジド化合物などがあげられる。これらの中では、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

[0088]

発泡剤は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計 100 重量部に対して $0.5\sim30$ 重量部、好ましくは $1\sim20$ 重量部の量で用いることができる。このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重 $0.03\sim0.8$ g/c m 3 の発泡体を製造することができる。

[0089]

また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発 泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような 発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、シュウ酸等の有機酸 、尿素またはその誘導体などがあげられる。

[0090]

発泡助剤は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の量で用いることができる。

[0091]

本発明のゴム組成物は、酸化防止剤を含有していると材料寿命を長くすることができて好ましい。この酸化防止剤としては、具体的にはフェニルナフチルアミ

ン、 $4,4'-(\alpha, \alpha-i)$ メチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-iジ-2-+フチル-p-フェニレンジアミン等の芳香族第二アミン系安定剤;2,6-i-t-iチル-4-メチルフェノール、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-i)-t-iチル-4'-t-iドロキシフェニル)プロピオネート[メタン等のフェノール系安定剤;ビス[2-+メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-iチルフェニル[スルフィド等のチオエーテル系安定剤;2-メルカプトベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系安定剤;2-メルカプトベンゾイミダゾール等のボンゾイミダゾール系安定剤;2-メルカプトベンゾイミダゾール系安定剤;2-メルカプトベンゾイミダゾール系安定剤;2-2、カルバミン酸塩系安定剤;2-2、2-4-トリメチル-2-5 にドロキノリンの重合物等のキノリン系安定剤などがあげられる。これらは2 種以上併用することもできる。

[0092]

このような酸化防止剤は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して5重量部以下、好ましくは3重量部以下の量で用いることができる。

[0093]

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の酸、これら高級脂肪酸の塩、例えばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などがあげられる。

[0094]

加工助剤は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)とジエン系ゴム(B)との合計100重量部に対して10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で用いることができる。

[0095]

本発明のゴム組成物は、非共役環状ポリエン系共重合体(A)、ジエン系ゴム(B)および必要により配合する上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。例えばパンバリーミキサー、ニーダー、インターミックス等のインターナルミキサー類を用いて、非共役環状ポリエン系共重合体(A)、ジエン系ゴム(B)および必要により配合する他の成分を、80~170℃の温度で3~10分間混練した後、加硫剤(F)および必要

に応じて加硫促進剤、加硫助剤、発泡剤などを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状のゴム組成物(配合ゴム)が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤(F)、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

[0096]

本発明のゴム組成物の加硫物(加硫ゴム)は、上記のような未加硫のゴム組成物を、通常押出成形機、カレンダーロール、プレス、射出成形機またはトランスファー成形機などの成形機を用いた種々の成形法よって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。発泡体の場合は、発泡剤を配合した未加硫のゴム配合物を上記のような方法で加硫することにより、加硫とともに発泡が進行し、発泡体が得られる。

[0097]

上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスビーズ流動床 、UHF (極超短波電磁波)、スチームまたはLCM (熱溶融塩槽)などの加熱 形態の加熱槽を用いて、150~270℃の温度で1~30分間加熱することが 好ましい。

[0098]

また加硫剤(F)を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1~10MeV、好ましくは0.3~2MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5~35Mrad、好ましくは0.5~10Mradになるように照射すればよい。

成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。 金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。

[0099]

本発明のゴム組成物は、路面とのグリップ性の向上による制動性の向上と、安定走行時の転がり抵抗の低減による燃費の向上との両者を両立させることができ

、このため本発明のゴム組成物を原料として用いることにより優れた制動性と優れた燃費性能とが両立したタイヤを得ることができる。また本発明のゴム組成物は、耐候性、耐オゾン性、ゴム弾性、機械強度、硬度などにも優れている。

[0100]

本発明のゴム組成物はゴム製品の原料として幅広く利用することができるが、 タイヤ用ゴム材料として好適に使用することができる。タイヤ用ゴム材料の具体 的なものとしては、タイヤトレッド、タイヤサイドウォールなどの材料があげら れる。これらの中では、タイヤトレッドの材料(原料)として用いるのが最も好 ましく、この場合本発明のゴム組成物の特性が最も効果的に発揮され、優れた制 動性と優れた燃費性能とが両立し、さらに耐候性、耐オゾン性などにも優れたタ イヤを得ることができる。

[0101]

本発明のタイヤ用ゴム材料は前記本発明の非共役環状ポリエン系共重合体(A)を含むものであり、非共役環状ポリエン系共重合体(A)だけからなっていてもよいし、他のゴムや添加剤などが含まれていてもよい。本発明のタイヤ用ゴム材料中の前記非共役環状ポリエン系共重合体(A)の含有量は20重量%以上、好ましくは40~90重量%であるのが望ましい。本発明のタイヤ用ゴム材料は優れた制動性と優れた燃費性能とが両立しているほか、ゴム弾性、機械強度、耐候性、耐オゾン性、硬度などにも優れている。タイヤ用ゴム材料の具体的なものとしては、前記と同じものがあげられる。

[0102]

また本発明のタイヤ用ゴム材料は前記本発明のゴム組成物を含むものであり、本発明のゴム組成物だけからなっていてもよいし、他のゴムや添加剤などが含まれていてもよい。本発明のタイヤ用ゴム材料中の本発明のゴム組成物の含有量は20重量%以上、好ましくは40~90重量%であるのが望ましい。本発明のタイヤ用ゴム材料は優れた制動性と優れた燃費性能とが両立しているほか、ゴム弾性、機械強度、耐候性、耐オゾン性、硬度などにも優れている。タイヤ用ゴム材料の具体的なものとしては、前記と同じものがあげられる。

[0103]



本発明のタイヤトレッドは前記本発明のタイヤ用ゴム材料から得られるものであり、本発明のタイヤ用ゴム材料だけから得られるものであってもよいし、他のゴムや添加剤などが含まれていてもよい。本発明のタイヤトレッドの本発明のタイヤ用ゴム材料の含有量は20重量%以上、好ましくは40~90重量%であるのが望ましい。本発明のゴム組成物またはタイヤ用ゴム材料を加硫して得られるタイヤトレッドは優れた制動性と優れた燃費性能とが両立し、さらに耐候性、耐オゾン性などにも優れている。

[0104]

本発明のタイヤは前記本発明のタイヤトレッドを備えたタイヤである。本発明のタイヤは優れた制動性と優れた燃費性能とが両立し、さらに耐候性、耐オゾン性などにも優れている。

[0105]

【発明の効果】

本発明の非共役環状ポリエン系共重合体は新規な共重合体であり、タイヤ用ゴム材料の原料などとして有用である。

[0106]

本発明のゴム組成物は、特定の物性を有する上記非共役環状ポリエン系共重合体およびジエン系ゴムを特定の割合で含有しているので、優れた制動性と優れた 燃費性能とが両立したタイヤを得ることができる。

[0107]

本発明のタイヤ用ゴム材料は上記非共役環状ポリエン系共重合体またはゴム組成物を含有しているので、優れた制動性と優れた燃費性能とが両立しているほか、ゴム弾性、機械強度、耐候性、耐オゾン性、硬度などにも優れている。

[0108]

本発明のタイヤトレッドは上記タイヤ用ゴム材料から得られるので、優れた制動性と優れた燃費性能とが両立しているとともに、耐候性、耐オゾン性などにも優れている。

[0109]

本発明のタイヤは上記タイヤトレッドを備えているので、優れた制動性と優れ

た燃費性能とが両立しているとともに、耐候性、耐オゾン性などにも優れている

[0110]

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施例について説明する。

[0111]

実施例1

[非共役環状ポリエン系共重合体の合成]

[0112]

ラセミーイソプロピリデンビス(1ーインデニル)ジルコニウムジクロリド/メチルアルミノキサンのトルエン溶液圧入後10分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール3m1を窒素で圧入し、重合を停止した。

この結果、エチレン含量87.6mo1%、ENB含量12.4mo1%、極限粘度 [n] 1.1d1/g、ヨウ素価80のエチレン・ENB共重合体が28 g得られた。またこの共重合体の動的粘弾性測定から求めたTgは13 $\mathbb C$ であった。結果を表1に示す。

[0113]

実施例2

ENBの仕込量を変更した以外は実施例1と同様に合成を行った。結果を表1



に示す。

[0114]

実施例3

[非共役環状ポリエン系共重合体の合成]

充分に窒素置換した 2 literのステンレス(SUS)製オートクレーブに、不純物を除去したヘプタン950mlおよびENB 50mlを23℃で仕込み、このSUS製オートクレーブを80℃まで加熱し、80℃となったところで、水素を70Nml添加し、全圧が8kgf/cm² (ゲージ圧)となるようエチレンで加圧した。次に先ず0.35mmolのトリイソブチルアルミニウムを圧入した。続いて、0.002mmol/ml濃度の(tーブチルアミド)ジメチル(テトラメチルー η^5 ーシクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドのヘキサン溶液1.5ml(0.003mmol)、および0.004mmol/ml濃度の(C_6H_5) $_3$ CB(C_6F_5) $_4$ のヘキサンスラリー5ml(0.02mmol)をそれぞれ個別に圧入した。

[0115]

 $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ 圧入後3分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール3m1を窒素で圧入し、重合を停止した。

この結果、エチレン含量 8 8. 2 mo 1%、 E NB含量 1 1. 8 mo 1%、極限粘度 $[\eta]$ 1. 2 d 1/g、ヨウ素価 7 6 のエチレン・E NB共重合体が 1 5 g 得られた。またこの共重合体の動的粘弾性測定から求めたT g は 1 2° であった。結果を表 1 に示す。

[0116]

実施例4

[非共役環状ポリエン系共重合体の合成]

充分に窒素置換した 2 literのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去したヘプタン990mlおよびENB 10mlを23 \mathbb{C} で仕込み、このSUS製オートクレーブを30 \mathbb{C} まで加熱し、30 \mathbb{C} となったところで、水素を100Nml添加し、全圧が6kgf/cm² (ゲージ圧)となるようエチ

レンで加圧した。次に先ず1.0mmolのエチルアルミニウムセスキクロリドを圧入した。続いて、0.01mmol/mlのジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液10ml(0.1mmol)を圧入した。

[0117]

ジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液圧入後2分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレープにメタノール10m1を窒素で圧入し、重合を停止した。

この結果、エチレン含量 8 7. 1 mo 1%、 ENB 含量 1 2. 9 mo 1%、極限粘度 [n] 1. 3 d 1/g、ヨウ素価 8 2 のエチレン・ENB 共重合体が 7 g 得られた。またこの共重合体の動的粘弾性測定から求めた T g は 1 4 C であった。結果を表 1 に示す。

[0118]

【表1】

表1

	実施例 1	実施例2	実施例3	· 実施例4
E N B 仕込量 (m 1)	30	6.0	5 0	10
重合体中の組成	l .			
エチレン (mol%)	87.6	81.5	88.2	87.1
ENB (mo1%)	12.4	18.5	111.8	12.9
物性	1	l	1	l
$[\eta]$ (dl/g) * 1	1.1	1.1	1.2	1.3
Tg (℃) *2	1 3	26	1 2	14
ヨウ素価	80	104	7 6	8 2

*1 [n]: 極限粘度 [n]、135℃デカリン中で測定

*2 Tg:ゴム組成物から幅10mm、厚さ2mm、長さ30mmの短冊状サンプルを成形し、このサンプルを用い、レオメトリック社製のRDSIIを使用して、周波数=6.28rad/sec、歪み=0.1%、昇温速度=2 \mathbb{C} /分で動的粘弾性の測定を行い、減衰率(tan δ)のピーク温度をTgとした。

[0119]

実施例5

表2に示す組成で各成分を用いて、オープンロール(前ロール/後ロール=60/60℃、16/18 r p m)で混練し、未加硫の配合ゴムを得た。この未加硫の配合ゴムを160℃に加熱されたプレスにより20分間加熱して加硫シートを作製し、下記の試験を行った。結果を表3に示す。

[0120]

【表2】

表2

配合量の単位:重量部

	· 1	実施例5	l
			l
実施例1の共重合体	* 1	10	l
SBR	* 2	9 0	l
亜鉛華	I	5	
ステアリン酸	I	1	
 HAFカーボンブラック	* 3	5 0	l
ナフテン系オイル	* 4	5	l
加硫促進剤CBZ	* 5	0.5	l
加硫促進剤DPG	* 6	1. 0	l
硫黄		2. 0	İ

- *1 実施例1の共重合体:表1参照
- *2 SBR:スチレン・ブタジエンゴム、ニッポール1502 (商標)、日本ゼオン (株) 製、ヨウ素価=357

- *3 HAFカーボンブラック:HAF旭#70 (商標)、旭カーボン社製
- *4 ナフテン系オイル:サンセン4240(商標)、日本サン石油社製
- *5 加硫促進剤CBZ:サンセラーCM(商標)、三新化学社製
- * 6 加硫促進剤DPG:サンセラーD(商標)、三新化学社製 【0121】

比較例1

実施例5において非共役環状ポリエン系共重合体を用いないで、SBRを10 0重量部用いた以外は実施例5と同様に行った。結果を表3に示す。

[0122]

【表3】

表3

•		<u>. </u>	
		実施例5	比較例 1
	-		1
T_B (MPa)	* 1	2 1	25
E _B (%)	* 2	470	470
HS (JIS A)	* 3	6 3	61
一耐オゾン性	* 4	無変化	C-4
tanδ (0°C)	* 5	0.23	0.17
tanδ (50°C)	* 5	0.15	0.16
•			1.

- *1 T_R:破断点強度、JIS K6301
- *2 E_R:破断点伸び、JIS K6301
- *3 HS (JIS A):硬さ
- *4 耐オゾン性: JIS K 6301に基づき40℃、オゾン濃度50pphm、24時間の条件で測定した。①亀裂の数、②亀裂の大きさおよび深さを次の評価基準で判定し、①と②とを組み合せて劣化状態を記録した。

①亀裂の数

A: 亀裂少数

B: 亀裂多数

C:亀裂無数

②亀裂の大きさおよび深さ

1:肉眼で見えないものが10倍の拡大鏡では確認できるもの

2:肉眼で確認できるもの

3: 亀裂が深く比較的大きいもの(1mm未満)

4: 亀裂が深く大きいもの(1 mm以上3 mm未満)

5:3 mm以上の亀裂または切断を起こしそうなもの

*5 $tan\delta:0$ ℃におけるゴム組成物の $tan\delta$ (減衰率)をタイヤの制動性の指標とした。0 ℃における $tan\delta$ が大きいほど制動性が良くなる。また50 ℃におけるゴム組成物の $tan\delta$ (減衰率)を車の燃費の指標とした。50 ℃における $tan\delta$ が小さいほど燃費が良くなる。なお、 $tan\delta$ (減衰率)はゴム組成物から幅10 mm、厚さ2 mm、長さ30 mmの短冊状のサンプル成形し、20 サンプルを用いて、レオメトリック社製のRDS-IIにより、1 Hz(6.28 rad/sec)の条件で粘弾性の温度分散を測定した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた制動性と優れた燃費性能とが両立したタイヤトレッドおよびタイヤを提供する。

【解決手段】 $\alpha-オレフィン$ (A1) に由来する構造単位の含有量が $93\sim7$ 0モル%、非共役環状ポリエン (A2) に由来する構造単位の含有量が $7\sim3$ 0 モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [n] が $0.01\sim2$ 0 d 1/g、ガラス転移温度 (Tg) が40℃以下、ヨウ素価が $50\sim1$ 50である非共役環状ポリエン系共重合体 (A) と、

ジエン系ゴム(B)と

を重量比で、非共役環状ポリエン系共重合体 (A) /ジエン系ゴム (B) = 6 0 / 4 0 \sim 0 1 / 9 9 0 9 の割合で含む加硫可能なゴム組成物を含むタイヤトレッドを備えたタイヤ。

【選択図】 なし

出願人履歷情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社